Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Diketone und α,β-ungesättigte Ketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Otto Breyer
aus Benstorf.

HALLE (SAALE)
Buchdruckerei Heinrich John
1927.

Referent: Professor Dr. Weitz.

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Vorländer.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Februar 1927.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Weitz während der Zeit vom Sommer-Semester 1924 bis zum Sommer-Semester 1926 im Chemischen Institut der Universität Halle ausgeführt.

Herrn Professor Dr. Weitz, der mir stets mit seinem Rat hilfreich zur Seite stand, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

INHALT.

A. Theoretischer Teil 7
B. Versuchsteil 19
I. Einwirkung auf Diketone 19
A. Aromatische 1,2-Diketone 19
1. Benzil 19
2. Anisil 20
3. Phenanthrenchinon 20
4. Phenylbenzyldiketon 21
B. 1,3-Dicarbonylverbindungen 22
1. Acetyl- und Benzoylaceton 22
2. Acetessigester 23
C. Aliphatische Diketone 25
1. Diacetyl 25
2. Methylisoamyldiketone 26
D. Diosphenole und Cyclohexenone 28
1. 3,5-Dimethyldiosphenol 28
2. 4,5-Diphenylcyclohexenon 31
II. Einwirkung auf α,β-ungesättigte Ketone 33
A. Benzalacetessigester 33
B. Dibenzalcyclopentanon und -hexanon 33
C. Benzal-α-Tetralon 35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544303_0001

A. Theoretischer Teil.

Wie Weitz und Scheffer[1]) gezeigt haben, ist alkalisches Wasserstoffsuperoxyd nicht nur ein charakteristisches Reagens auf α,β-ungesättigte Ketone, sondern auch auf 1,2-Diketone. Während aber bei den ungesättigten Ketonen als erstes oder meist einziges faßbares Reaktionsprodukt die Äthylenoxyde (Ketoxidoverbindungen) entstehen, tritt bei den 1,2-Diketonen mit H_2O_2 + Alkali sogleich Spaltung zwischen den beiden CO-Gruppen ein unter Bildung von 2 Mol Säure, nach der Gleichung:

$$R \cdot CO \cdot CO \cdot R' + H_2O_2 + 2\,NaOH \longrightarrow R \cdot COOH + R' \cdot COOH + 2\,H_2O.$$

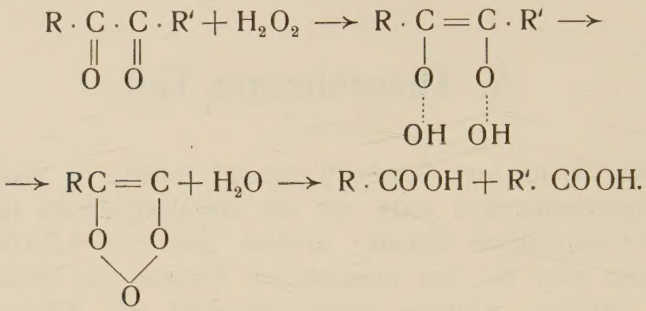
Da Weitz und Scheffer a. a. O. diese Reaktion nebenbei und vorläufig untersucht haben, sollte in der vorliegenden Arbeit die Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Diketone näher verfolgt werden.

Durch Bestimmung der bei der Oxydation verbrauchten Alkalimenge haben wir festgestellt, daß beim Benzil, Anisil und Phenanthrenchinon, d. h. bei solchen aromatischen Diketonen, deren CO-Gruppen sich zwischen zwei Benzolkernen befinden, in fast momentan verlaufender Reaktion quantitativ 2 Mol bezw. 2 Äquivalente Säure entstehen. Weitz und Scheffer haben schon auf die merkwürdige Tatsache hingewiesen, daß diese Oxydation, obwohl sie bei Abwesenheit von Alkali nur äußerst langsam verläuft[2]), bei Anwesenheit einer unzureichenden Menge Natronlauge (d. h. weniger als 2 Mol), wenn nur genügend H_2O_2 vorhanden ist, nicht im neutralen Gebiet stehen bleibt, sondern über dieses hinausschießt in das saure. Sie nahmen daher die intermediäre

[1]) B. 54. 2332.

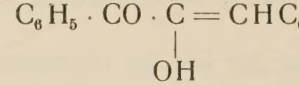
[2]) Vgl. die Angabe von Holleman R. 23. 170 [1904], wonach durch H_2O_2 allein z. B. Diacetyl erst nach zweitägigem Kochen gespalten wird.

Bildung eines nichtsauren Oxydes an, etwa von der Zusammensetzung (nicht Konstitution) eines Säureanhydrides, das unter Aufnahme von H_2O in zwei Säuren zerfällt:



In einem quantitativen Versuche, bei dem auf 1 Mol Benzil die genügende Menge Wasserstoffsuperoxyd, jedoch nur 1 Mol Alkali angewandt wurde, fanden wir, daß an Stelle von 1 Mol sich $1^1/_2$ Mol Säure gebildet hatten.

Ein anderes Bild bot die Oxydation des Phenylbenzyldiketons $C_6H_5\,CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, das neben dem einen Carbonyl noch eine CH_2 Gruppe enthält und daher imstande ist, die Enolform



zu bilden. Schon Clerk hatte festgestellt[1]), daß bei der Behandlung dieses Diketons mit alkalischem H_2O_2 mehr Benzoesäure als Phenylessigsäure entsteht. Die Spaltung war also nicht allein zwischen den beiden CO-Gruppen erfolgt, es mußte noch eine andere eingetreten sein, die auf die Oxydation der Enolform zurückgeführt wurde.

Bei der genaueren Untersuchung fanden wir, daß bei der Oxydation des Phenylbenzyldiketons, nach der verbrauchten Alkalimenge, 2,3 Mol Säure gebildet werden, und zwar konnten wir außer Benzoesäure und Phenylessigsäure auch noch Ameisensäure nachweisen. 1 Mol des Diketons ergab 0,30 Mol Ameisensäure und etwa 2 Mol Benzoesäure + Phenylessigsäure. Den

[1]) Diss. Halle 1922.

Verlauf der Oxydation stellen wir uns folgendermaßen vor: Zunächst entsteht ein α-Oxy-1,2-diketon nach der Reaktionsgleichung

$$R \cdot CO \cdot \underset{\substack{| \\ OH}}{C} = CH \cdot R + H_2O_2 \longrightarrow R \cdot CO \cdot \underset{OH\ OH}{C} \text{———} \underset{H\ OH}{C} \cdot R \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H_2O + R \cdot CO \cdot CO \cdot \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} \cdot R.$$

Diese zuckerartige Verbindung kann dann entweder direkt[1]) oxydiert werden zu $R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R$ oder sich auch erst in die Enolform

$$R \cdot CO \cdot \underset{\substack{| \\ OH}}{C} = \underset{\substack{| \\ CH}}{C} \cdot R$$

umlagern, die hernach (als α,β-ungesättigtes Keton mit dem System

$$-\underset{\substack{\| \\ O}}{C} - C = C -)$$

unter Addition von H_2O_2 und nachheriger Abspaltung von Wasser in ein Triketon übergeht:

$$R \cdot CO \cdot \underset{OH\ OH}{C} \text{———} \underset{OH\ OH}{C} \cdot R \longrightarrow H_2O + R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R.$$

Von den 1,2,3 Triketonen $R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R'$ ist bekannt[2]), daß sie sehr leicht durch Alkali in 2 Mol Säure ($R \cdot COOH$ und $R' \cdot COOH$) und 1 Mol Formaldehyd gespalten werden; tritt diese Reaktion bei Gegenwart von H_2O_2 ein, so wird der entstehende Formaldehyd sofort zu Ameisensäure oxydiert. Die quantitative Trennung bzw. Bestimmung der Benzoesäure und der Phenylessigsäure erwies sich als sehr schwierig, aus dem Auftreten von $^1/_3$ Mol Ameisensäure auf 1 Mol angewandtes Diketon und daraus, daß Phenylessigsäure — wie nicht anders zu erwarten war — durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd nicht weiter oxydiert wird, kann aber wohl geschlossen werden, daß etwa $^1/_3$ des Phenylbenzyldiketons als Enol reagiert und dabei als Endprodukte des

---

[1]) Wie wir festgestellt haben, wird Benzoin durch alkalisches H_2O_2 schnell — über Benzil — zu Benzoesäure oxydiert.

[2]) Fr. Sachs (B. 34—36, 40).

Oxydationsvorganges $^1/_3$ Mol Ameisensäure und $^2/_3$ Mol Benzoesäure geliefert hat; demnach hätten die übrigen $^2/_3$ Mol des Diketons die gewöhnliche Spaltung zwischen den beiden CO-Gruppen erlitten unter Bildung von $^2/_3$ Mol Phenylessigsäure und $^2/_3$ Mol Benzoesäure. Im ganzen wären also bei der Oxydation von 1 Mol Phenylbenzyldiketon $^2/_3$ Mol Phenylessigsäure, $^1/_3$ Mol Ameisensäure und $^4/_3$ Mol Benzoesäure enstanden.

Glatter im Sinn der hier angenommenen Enoloxydation geht die Reaktion der **1,3**-Diketone mit alkalischem H_2O_2. Wie am Beispiel des Benzoylacetons und des Acetylacetons festgestellt wurde, verläuft die Oxydation hier unter lebhafter Erwärmung; aus 1 Mol Diketon entstehen 3 Mol Säure und zwar außer 2 Mol Monocarbonsäure (Benzoesäure + Essigsäure, bzw. Essigsäure allein) noch 1 Mol Ameisensäure, die als Oxydationsprodukt der CH_2-Gruppe aufgefaßt werden muß. Der Reaktionsverlauf ist jedenfalls ganz analog dem oben bei dem Phenylbenzyldiketon angegebenen:

$$R \cdot CO \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}} = \overset{OH}{\underset{|}{C}} \cdot R' + H_2O_2 \longrightarrow R \cdot CO \cdot \overset{H}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} - \overset{H}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} \cdot R' \longrightarrow$$

$$R \cdot CO \cdot CO \cdot \overset{OH}{\underset{|}{CH}} \cdot R' \longrightarrow R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R' + \text{Alkali}$$

$$\longrightarrow R \cdot CO\,OH + H \cdot C\overset{O}{\underset{H}{\swarrow}} + R' \cdot CO\,OH;$$

$$H \cdot C\overset{O}{\underset{H}{\swarrow}} + H_2O_2 \longrightarrow H \cdot CO\,OH.$$

Es findet also zunächst hydrolytische Spaltung der Triketone statt und dann Oxydation des Formaldehyds. Würde sogleich oxydative Spaltung der Triketone eintreten wie beim Benzil, so könnte der Vorgang in doppelter Weise verlaufen:

a) $R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R' + H_2O_2 \longrightarrow R \cdot \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CO} \cdot \underset{\diagup\,O\,\diagdown}{CO} \cdot CO \cdot R' \longrightarrow$

$$\longrightarrow R \cdot CO\,OH + H_2CO_3 + R' \cdot CO\,OH.$$

$$\text{b) } R \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R' + H_2O_2 \longrightarrow R \cdot CO \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CO \cdot CO} \cdot R' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R \cdot COOH + R'CO \cdot COOH.$$

Von solchen α-Ketonsäuren ist bekannt, daß sie durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd oxydiert werden zu

$$CO_2 + R' \cdot COOH.$$

Wir würden also auf beiden Wegen (a und b) statt der tatsächlich gefundenen Ameisensäure Kohlendioxyd erhalten.

Zum Vergleich mit den 1,3-Diketonen haben wir auch die Oxydation des Acetessigesters untersucht. 1 Mol Ester liefert, berechnet aus dem Alkaliverbrauch (Indikator Phenolphtalein), 3 Äquivalente Säure; im einzelnen konnten wir nachweisen 1 Mol Essigsäure, $^1/_{10}$ Mol Oxalsäure, keine Ameisensäure, aber sehr viel Kohlensäure, die sich aus der Differenz zu $1\,^9/_{10}$ Äquivalent = Mol*) berechnet. Daraus läßt sich auf folgenden Oxydationsverlauf schließen: Zunächst entsteht ein 1,2-Diketocarbonsäure ester:

$$R \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH \cdot COOR' + H_2O_2 \longrightarrow R \cdot \overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}} \text{———} \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}} \cdot COOR' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R \cdot CO \cdot CO \cdot COOR'.$$

Dieser Ester ist nun offenbar gegen Alkali nicht so empfindlich wie die 1,2,3-Triketone, was nicht überraschend ist, wenn wir bedenken, daß die Mesoxalsäure HOOC · CO · COOH überhaupt gegen Alkali beständig ist; deswegen tritt bei dem Diketocarbonsäureester die Oxydation so sehr in den Vordergrund, daß die Hydrolyse (d. h. Bildung von Formaldehyd bzw. Ameisensäure) sich überhaupt nicht nachweisen läßt.

Die Diketocarbonsäure (bzw. Ester) kann auf zwei Arten gespalten werden, entwender

1. als 1,2-Diketon zwischen den beiden CO-Gruppen:

$$CH_3CO \,|\, CO \cdot COOH$$

---

*) Da ja die Kohlensäure gegenüber Phenolphtalein sich wie eine einbasische Säure verhält.

unter Entstehung von Essigsäure und Oxalsäure (bzw. Monooxalester, der sofort versteift wird),
oder 2. als α-Ketonsäure

$$CH_3\,CO \cdot CO \,|\, CO\,OH$$

unter Entstehung von Kohlensäure und Brenztraubensäure, die dann weiter oxydiert wird zu Essigsäure und CO_2. Aus der geringen Menge der nachgewiesenen Oxalsäure ergibt sich, daß die letztere Spaltung weitaus vorherrscht.

Neutralisiert man das Oxydationsgemisch von Acetessigester, Alkali und H_2O_2 kurz nach der Zusammengabe und versetzt dann mit einer Kupferacetatlösung, so scheidet sich sogleich ein gelber, später rötlicher Niederschlag aus, der sich als Cu_2O und Cu erweist. Das gleiche findet sogar statt, wenn man zu dem mit Essigsäure angesäuertem Oxydationsgemisch die Lösung von Kupferacetat hinzufügt. Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir diese Reduktionswirkung dem als Zwischenprodukt angenommenen Diketocarbonsäureester zuschreiben, denn Sachs gibt a. a. O. an, daß die 1,2,3-Triketone diese Reduktionswirkung zeigen; allerdings haben wir bei der Oxydation der 1,3-Diketone durch diese Reaktion die intermediäre Bildung eines 1,2,3-Triketons nur beim Acetylaceton und nicht beim Benzoylaceton nachweisen können.

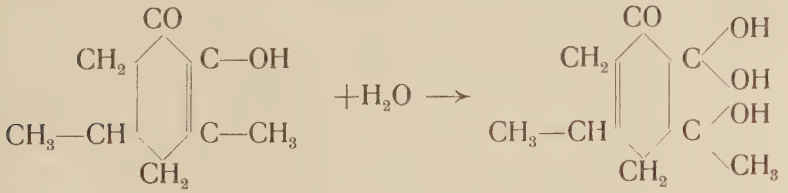
Wird der Acetessigester mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd und einer ungenügenden Menge Alkali behandelt, so tritt ganz dasselbe ein wie bei den 1,2-Diketonen, nämlich die Reaktion, die doch nur durch das Alkali in Gang gebracht wird, schießt über den Neutralpunkt hinaus. Wahrscheinlich bildet sich, ähnlich wie oben beim Benzil angenommen, aus dem intermediär auftretenden Diketocarbonsäureester wieder ein neutrales Oxyd, das dann durch H_2O in 2 Mol Säure hydrolysiert wird. In der Reihe der 1,3-Diketone ist diese Erscheinung bei dem Acetylaceton garnicht und bei dem Benzoylaceton nur in geringem Maße festzustellen.

Da aliphatische Diketone nach den Angaben von Harz[1]) in alkalischer Lösung ebenfalls Enole bilden, untersuchten wir am Beispiel des Diacetyls und des Methyl-isoamyldiketons, wie diese

[1]) Diss. Halle 1924.

Verbindungen sich bei der Oxydation mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd verhalten. Bei beiden Diketonen zeigte sich, daß die Reaktion fast vollständig nach dem beim Benzil angegebenen Schema verläuft, d. h. unter Spaltung zwischen den beiden CO-Gruppen und Bildung der entsprechenden Säuren. Jedoch muß auch die Enolform sich in geringem Maße beteiligt haben, da wir als Oxydationsprodukte bei beiden Diketonen etwas Ameisensäure feststellen konnten. Beim Methyl-isoamyldiketon fanden wir 2,35 % und beim Diacetyl 0,8 % Ameisensäure. Über den Verlauf der Oxydation gilt das oben beim Phenylbenzyldiketon Gesagte.

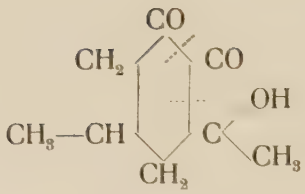
Schließlich haben wir dann auch noch die Einwirkung von alkalischem H_2O_2 auf ringförmige Diketone der Cyclohexanreihe, die sogenannten Diosphenole, untersucht, die nach den Angaben von Wallach[1]) und nach einer neueren Arbeit von Krüger[2]) vollständig enolisiert sind. Das 3.5-Dimethyldiosphenol gab bei der Oxydation eine Säure von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_3$, die durch das Silbersalz, den Methylester und das Semicarbazon als Keto-Monocarbonsäure charakterisiert wurde und sich als identisch erwies mit der früher schon auf andere Weise[3]) dargestellten β-Methyl-γ-acetylbuttersäure. Den Reaktionsverlauf stellen wir uns folgendermaßen vor: Zunächst wird an die C=C-Doppelbindung H_2O_2 addiert, wir gelangen so zu einem Trioxycyclohexanon,

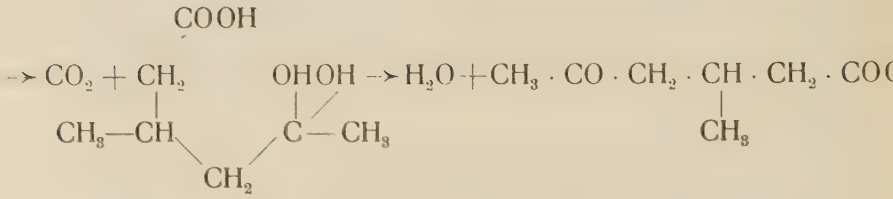


aus dem durch Abspaltung von einem H_2O ein Oxydiketon entsteht, das dann unter Herausspaltung einer CO-Gruppe (als CO_2) die γ-Ketonsäure liefert:

---

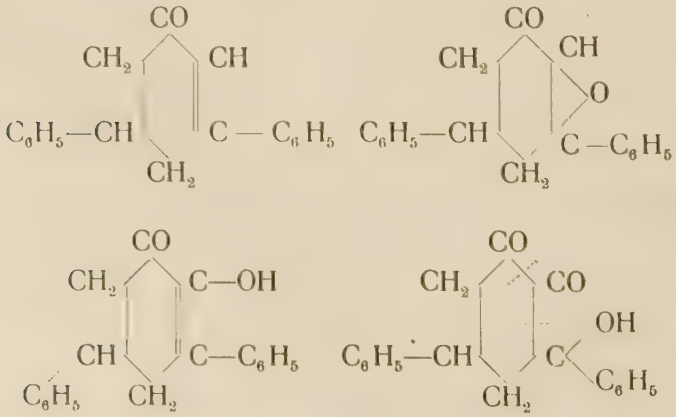
[1]) A. 414, 296 ff.
[2]) Diss. Halle 1925.
[3]) Vorländer-v. Schilling: A. 308. 188. Knoevenagel: B. 32. 2282.

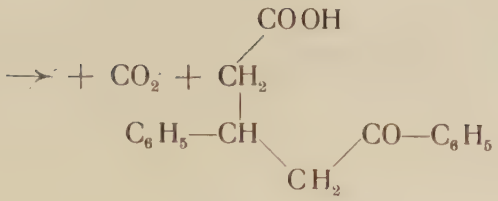




Da das 3,5-Dimethyldiosphenol (ebenso wie andere Diosphenole) sich nach Krüger leicht durch Umlagerung des entsprechenden Cyclohexenonoxydes mittels Alkali bildet und das Oxyd selbst aus dem ungesättigten Keton durch alkalisches H_2O_2 entsteht, kann man die drei Reaktionen: Verwandlung des ungesättigten Ketons in Oxyd, Umlagerung des Oxyds zum Diosphenol und Oxydation des letzteren zur Ketonsäure in einer einzigen Operation ausführen. Die Ausbeuten sind dann besser, als wenn man erst die beiden Zwischenprodukte isoliert.

Auf diese Weise gelangten wir auch vom 3,5 Diphenylcyclohexenon unmittelbar zur β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure.





Bemerkenswerterweise hat sich hier weder das Oxyd noch das Diosphenol fassen lassen, sondern auch bei vorsichtig geleiteter Oxydation nur das letzte Oxydationsprodukt, die Ketocarbonsäure. Auch Permanganat, das sonst $\Delta^{\alpha,\beta}$-Cyclohexenone zu den Diosphenolen oxydiert, bewirkt bei der 3,5-Diphenylverbindung sofort Oxydation zur Ketocarbonsäure.

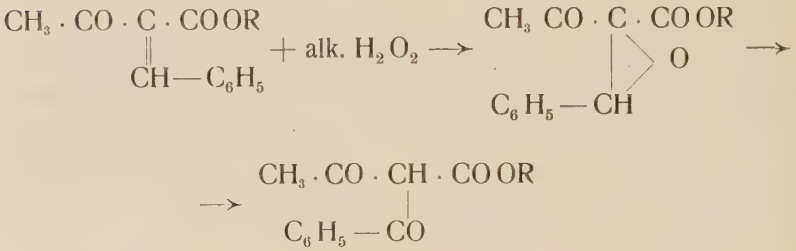
II.

Im Anschluß an diese Versuche mit Diketonen haben wir dann noch die Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf einige α,β-ungesättigte Ketone untersucht.

Der Benzalacetessigester, in dem die Doppelbindung sowohl unter dem Einfluß einer Carbonyl- als auch einer Carbox(-äth-)ylgruppe steht, reagiert sehr lebhaft; die Isolierung eines Äthylenoxydes gelang nicht, es konnte vielmehr nur, außer den oben angegebenen Oxydationsprodukten des Acetessigesters, noch Benzoesäure nachgewiesen werden. Ein quantitativer Versuch ergab 4 Äquivalente Säure, während der Acetessigester deren 3 gegeben hatte. Da Benzaldehyd durch alkalisches H_2O_2 nur recht langsam und unvollständig zu Benzoesäure oxydiert wird (vgl. Weitz-Scheffer a. a. O.), und nach den Angaben der Literatur[1]) der Benzalacetessigester nur durch kochendes Alkali gespalten wird, muß der Angriff des H_2O_2 an der unveränderten Benzal-

[1]) A. 218. 179.

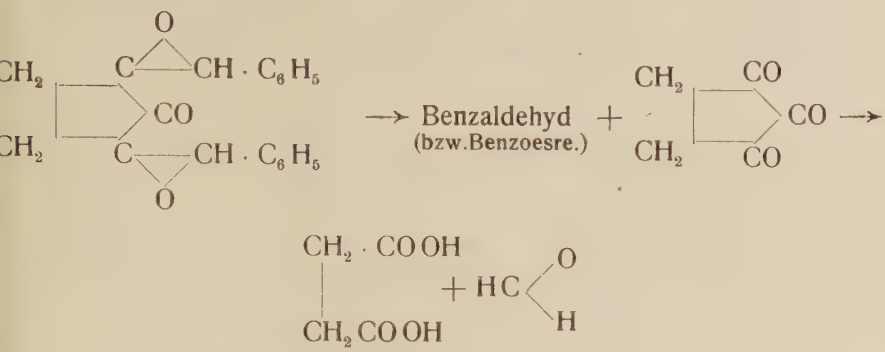
verbindung stattgefunden haben; offenbar wird das primär entstehende Äthylenoxyd sehr schnell in den Acetyl-benzoylessigester umgewandelt, der dann durch Hydrolyse 1 Mol Monocarbonsäure und β-Ketocarbonsäureester liefert; letzterer reagiert weiter in bekannter Weise.



Krüger hat vor kurzem gefunden (a. a. O.), daß, zum Unterschiede von allen anderen bisher untersuchten α, β-ungesättigten Ketonen, die Benzal-cyelohexanone nicht[1]) mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd reagieren. Ein gleiches Verhalten fanden wir beim Benzal α-Tetralon, das auch von Benzoylwasserstoffsuperoxyd, einem ausgesprochenen Reagens auf Doppelbindungen, nicht angegriffen wird. Wir untersuchten daher ferner das Verhalten des Dibenzalcyclohexanons und im Zusammenhang damit auch das des Dibenzalcyclopentanons gegen alkalisches H_2O_2 und fanden, daß selbst diese doppelt ungesättigten Ringketone relativ träge reagieren, obwohl sie — wie der Benzalacetessigester, das Dibenzalaceton und das Benzochinon — 3 gekreuzte Doppelbindungen enthalten. Auch der Verlauf der Oxydation war anders als bei dem Benzalacetessigester; während bei diesem sofort Benzoesäure entsteht, erscheint bei den beiden Dibenzalverbindungen zunächst Benzaldehyd, der erst im Laufe von einigen Stunden mehr oder weniger vollständig zu Benzoesäure oxydiert wird. Außer Benzaldehyd bzw. Benzoesäure fanden wir beim Dibenzalcyelopentanon als Oxydationsprodukte noch Bernsteinsäure und Ameisensäure. Nach den bei den 1,3-Diketonen gemachten Erfahrungen, kann man demnach die Reaktion so deuten,

[1]) oder richtiger sehr träge.

daß durch oxydative Spaltung des zunächst entstandenen nicht faßbaren Dioxyds intermediär ein cyclisches Triketon entsteht:



Dies wird dann durch das Alkali aufgesprengt in Bernsteinsäure und Formaldehyd, der durch alkalisches H_2O_2 Oxydation zu Ameisensäure erleidet. Würde der Vorgang nach diesem Schema quantitativ verlaufen, so müßten auf 1 Mol ungesättigtes Keton 5 Äquivalente Alkali gebunden werden; es zeigte sich jedoch, daß bei Anwendung von 2 Mol Alkali die Lösung nach beendeter Oxydation noch alkalisch reagierte. Also muß noch eine Reaktion stattfinden, die zu nichtsauren Produkten führt. Auf diese Weise ist es auch zu erklären, daß die Ausbeute an Bernsteinsäure nur 20 % betrug.

Wenn die Oxydation des Dibenzalcyclohexanons in analoger Weise verlief, so mußte hier neben der tatsächlich nachgewiesenen Ameisensäure noch Glutarsäure entstehen, es gelang aber nicht, diese Säure in dem öligen Oxydationsprodukt aufzufinden.

Uns interessierte weiter noch, ob eine Monobenzalverbindung des Cyclopentanons das gleiche indifferente Verhalten gegen alkalisches Wasserstoffsuperoxyd zeigen würde wie das Monobenzalcyclohexanon. Da das unsubstituierte Pentanon mit Aldehyden sofort die Dibenzalverbindung gibt, suchten wir durch Kondensation mit einem in α-Stellung substituierten Pentanon zu dem gewünschten Benzalcyclopentanon zu gelangen. Wir versuchten vergeblich, das α-Methylcyclopentanon[1]) mit Benz-, Anis-

[1]) Über Darstellung des α-Methylcyclopentanons vgl. Wallach A. 414. 325.

oder Zimtaldehyd zu kondensieren. Dies deckt sich mit den Angaben Wallachs[1]), der gleichfalls aus in der α-Stellung substituierten Cyclopentanonen keine Kondensationsprodukte erhalten hat, während andererseits Speranski[2]) und Blanc[3]) die Darstellung solcher Verbindungen beschrieben haben.

[1]) C. 1908. I. 639.
[2]) C. 1902. I. 1221.
[3]) Blt. [4] 3. 781.

B. Versuchsteil.

I. Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Dicarbonylverbindungen.

A. Aromatische 1,2-Diketone.

1. Benzil.

0,21 g (1 M. Mol) Benzil wurden in 50 ccm Weingeist gelöst und mit 5 ccm (5 M. M.) 3 % H_2O_2 und 25,0 (2,5 M. M.) Natronlauge versetzt. Es trat sofort lebhafte Reaktion ein, und nach einigen Minuten war das gesamte Benzil aus der Lösung verschwunden. Dann wurde das überschüssige Alkali unter Anwendung von Phenolphtalein als Indikator zurücktitriert. Der HCl-Verbrauch betrug 4,4 ccm, demnach der Gesamtalkaliverbrauch 20,6 ccm.

Ein blinder Versuch mit der gleichen Menge Weingeist, Alkali und Wasserstoffsuperoxyd, ohne Benzil, ergab einen Alkaliverbrauch von 0,6 ccm, mithin betrug das im ganzen durch die Benzoesäure allein gebundene Alkali 20,0 ccm.

Ein zweiter in gleicher Weise ausgeführter Versuch ergab genau dasselbe Resultat.

Ergebnis: Aus 1 Mol Benzil enstanden genau 2 Mol Benzoesäure.

Oxydation bei Gegenwart einer ungenügenden Alkalimenge.

1,272 g (6 M. M.) Benzil wurden in 100 ccm Weingeist gelöst und mit 1,5 ccm (15 M. M.) 30 % H_2O_2 und 50,0 ccm (5 M. M.) Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit reagierte nach beendeter Oxydation nicht neutral, sondern sauer. Beim Versuch, den Säureüberschuß durch Titration mit $^n/_{10}$ Alkali zu bestimmen, trat bei

Zugabe der Natronlauge neutrale Reaktion erst dann ein, als der Gesamtalkaliverbrauch 12 M. Mol betrug, d. h. als alles Benzil zu 2 Mol Benzoesäuren oxydiert worden war. Die Oxydation verläuft also während der Titration zu Ende! Es gelang aber, die bei Anwendung einer ungenügenden Menge Alkali gebildete freie Säure festzustellen, als man vor der Titration das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen (am Rückflußkühler mit Natronkalkrohr) beseitigte.

Bei einem Versuche mit 1,1536 g (5,5 M. M.) Benzil (gelöst in 100 ccm Weingeist) 50,0 ccm (5 M. M.) $^n/_{10}$ Natronlauge und 2 ccm (20 M. M.) 30 % H_2O_2 wurden 26,0 ccm freie Säure festgestellt. Statt 50,0 ccm $^n/_{10}$ Säure waren 76 ccm entstanden; die Reaktion war also um 50 % über das Ziel hinausgeschossen.

2. Anisil.

Nach dem Verfahren von Boesler[1]) wurde Anisaldehyd mittels Cyankali zu Anisoin kondensiert und dieses durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung in Anisil übergeführt.

0,135 g ($^1/_2$ M. Mol) Anisil wurden in 50 ccm Weingeist gelöst und mit 5 ccm (5 M. M.) 3 % H_2O_2 und 15,0 ccm $^n/_{10}$ Lauge versetzt. Zurücktitriert 4,4 ccm $^n/_{10}$ Alkali, Verbrauch im blinden Versuch 0,6 ccm; von der entstandenen Anissäure sind also 15,0 — 4,4 — 0,6 = 10,0 ccm Lauge gebunden.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch.

Ergebnis: Aus 1 Mol Anisil sind quantitativ 2 Mol Anissäure entstanden.

3. Phenanthrenchinon.

0,104 g ($^1/_2$ M. Mol.) Phenanthrenchinon, gelöst in 50 ccm Weingeist, wurden mit 5 ccm (5 M. M.) 3 % H_2O_2 und 26,2 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge versetzt. Die zuviel vorgelegte Lauge und der Alkaliverbrauch eines blinden Versuches (0,6 ccm) ergaben zusammen 16,25 ccm, mithin betrug die Gesamtmenge des vom Diketon verbrauchten Alkalis 9,95 ccm.

Die Wiederholung des Versuches mit der gleichen Menge Substanz ergab einen Alkaliverbrauch von 9,98 ccm $^n/_{10}$.

Ergebnis: Aus 1 Mol Phenanthrenchinon entstanden 2 Äquivalente Diphensäure.

[1]) B. 14. 357.

4. Phenylbenzyldiketon.

Die Substanz wurde dargestellt nach den Angaben von Clerk[1]) durch Umlagerung des Benzalacetophenonoxyds mit alkoholischer Natronlauge.

0,146 g (0,65 M. M.) Phenylbenzyldiketon wurden in 30 ccm Weingeist gelöst, mit 25,0 ccm $^n/_{10}$ NaOH und $^1/_2$ ccm (5 M. M.) 30% H_2O_2 versetzt. Nach 20stündigem Stehen füllte man auf 200 ccm auf und titrierte hiervon 50 ccm zur Feststellung des Alkaliüberschusses (Indikator Phenolphtalein); Verbrauch 2,5 ccm $^n/_{10}$ HCl, demnach für die Gesamtlösung 10,0 ccm. Es waren also auf 0,65 M. Mol Diketon 15,0 ccm $^n/_{10}$, d h. 1,5 M. Mol Lauge gebunden, demnach hatte 1 Mol Phenylbenzyldiketon bei der Oxydation 2,3 Mol Säure ergeben.

Zur Prüfung auf Kohlensäure wurden die nicht zur Titration verbrauchten 150 ccm Lösung nach dem Ansäuern mit conz. Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen. Wir stellten durch Titration des Destillates 11,2 ccm $^n/_{10}$ Säure fest (theoretisch erforderlich 11,25); demnach war keine Kohlensäure vorhanden.

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure.

Zu einer Lösung von 0,57 g (2,545 M. M.) Phenylbenzyldiketon in 100 ccm Weingeist wurden 100,0 ccm $^n/_{10}$ Lauge und 2 ccm (20 M. M.) 30% H_2O_2 gegeben und das ganze über Nacht stehen gelassen. Dann wurde auf 500 ccm aufgefüllt; 400 ccm dieser Lösung unterwarfen wir der Wasserdampfdestillation: zunächst alkalisch, so wie sie war, zur Entfernung nichtsaurer Bestandteile und dann zur Gewinnung der sauren Oxydationsprodukte nach Ansäuern mit conz. H_3PO_4. Durch Titration des Destillates mit Alkali fanden wir 49,7 ccm $^n/_{10}$ Säure. Nun dampften wir die neutrale Salzlösung auf ein geringes Volumen ein und füllten auf 250 ccm auf, davon wurden je 50 ccm mit 10 ccm einer conz. Natriumacetatlösung und etwas Quecksilberchlorid versetzt und dann 6—8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das abgeschiedene

[1]) Diss. Halle 1922.

Kalomel abfiltriert und gewogen. Wir fanden aus je 50 ccm Lösung

1) 0,0606 g 2) 0,0608 g Hg_2Cl_2

Nach der Reaktionsgleichung

$$2\,HgCl_2 + H_2O + H \cdot CO\,OH \longrightarrow 2\,HgCl + 2\,HCl + H_2CO_3$$

entspricht das abgeschiedene Kalomel 1,3 ccm oder, auf die 250 ccm Lösung berechnet, 6,5 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure. Im ganzen erhalten wir dann, da wir ja nur $^4/_5$ des Oxydationsproduktes der Wasserdampfdestillation unterworfen hatten, 8,1 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure, d. h. 0,31 Mol auf 1 Mol Phenylbenzyldiketon.

B. 1,3 Diketone.

Verlauf der Oxydation bei Gegenwart von ungenügendem Alkali.

Gibt man zu einer wässerigen Lösung von 0,5 g (5 M. M.) Acetylaceton 5 ccm (5 M. M.) 1 n- Natronlauge, 2 ccm (20 M. M.) 30 % H_2O_2 und einen Tropfen Phenolphtalein, so dauert es längere Zeit, bis das Alkali verbraucht ist; wird dann die Flüssigkeit mit 1—2 Tropfen Lauge versetzt, so tritt wieder Rotfärbung ein, d. h. die Reaktion ist nicht wie beim Benzil über das Ziel hinausgeschossen. Fast die gleiche Erscheinung tritt ein bei der Oxydation des Benzoylacetons; doch geht hier die Reaktion wesentlich schneller; daher ist es auch notwendig, etwas mehr Alkali hinzuzufügen, um wieder alkalische Reaktion eintreten zu lassen.

Quantitative Oxydation.

a) Acetylaceton.

5 g (50 M. M.) Acetylaceton wurden mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und 6 ccm (3 M. M.) dieser Lösung mit 100,0 ccm $^n/_{10}$ Alkali und 1,5 (15 M. M.) 30 % H_2O_2 versetzt. Nach 2 Stunden wurde die überschüssige Lauge zurücktitriert: gefunden 12,8 ccm; also waren von den 3 M. Mol Diketon 87,2 ccm (8,7 M. Mol) Alkali verbraucht, d. h. aus 1 Mol Acetylaceton enstehen fast 3 Mol Säure.

Bestimmung der Ameisensäure.

Um das überschüssige H_2O_2 zu entfernen, wurde die neutralisierte Lösung auf dem Wasserbad eingegengt, auf 250 ccm

aufgefüllt und hiervon 50 ccm zur oxydimetrischen Bestimmung der Ameisensäure genommen.

Vorgelegt 22,8 × 1,11 = 25,3 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$,
zurücktitriert 13,2 ccm (mit $^n/_{10}$ Oxalsäure).

Demnach durch die Ameisensäure 12,1 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$ verbraucht, das entspricht 6,05 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure. In den 250 ccm Lösung waren also 30,25 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure enthalten, d. h. $^1/_3$ der im ganzen entstandenen Säure ist Ameisensäure.

b) Benzoylaceton.

0,4863 g (3 M. M.) Substanz wurden in 30 ccm Weingeist gelöst und mit 1,5 ccm (15 M. M.) 30% H_2O_2 und 100,0 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge versetzt. Die Titration des Alkaliüberschusses ergab 9,2 ccm, mithin waren 90,8 ccm Alkali verbraucht, d. h. aus 1 Mol Diketon waren wieder 3 Mol Säure enstanden.

Bestimmung der Ameisensäure.

Nach Einengen der titrierten Lösung wurde auf 250 ccm aufgefüllt und in 50 ccm die Ameisensäure wie beim Acetylaceton bestimmt.

Vorgelegt 20,2 × 1,11 = 22,4 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$
zurücktitriert 10,0 ccm (mit $^n/_{10}$ Oxalsäure)
also verbraucht 12,4 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$,

das entspricht 6,2 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure; in 250 ccm Lösung waren demnach 31 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure enthalten, d. ist $^1/_3$ der Gesamtsäure.

Der Nachweis des reduzierenden Zwischenproduktes, des 1,2,3-Triketons bei der Oxydation des Acetylacetons ließ sich auf folgende Weise erbringen.

0,5 g des Diketons wurden mit 20 M. Mol Natronlauge und 20 M. Mol H_2O_2 versetzt und nach $^1/_2$ Minute neutralisiert; fügte man dann Cupferacetat hinzu, so schied sich sofort Cu_2O aus der Lösung aus. Beim Benzoylaceton konnte diese Reduktionswirkung nicht beobachtet werden.

c) Acetessigester.

Acetessigester reagiert mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd umso stürmischer, je mehr Alkali bei Anwesenheit von genügendem

H_2O_2 verwandt wird. Wenn weniger als 3 Mol NaOH (etwa 1½—2 Mol.) angewandt werden, reagiert die Lösung bald sauer, wenn auch nicht in so starkem Maße wie bei der Oxydation des Benzils mit ungenügendem Alkali. Wählt man die Mengenverhältnisse in der Weise, daß auf 1 Mol Acetessigester 3 Mol Natronlauge und 4 Mol H_2O_2 zur Anwendung gelangen, so ist in kurzer Zeit die Oxydation beendet und der ganze Acetessigester aus der Lösung verschwunden. In der fertig oxydierten Lösung fanden wir durch Ansäuern und Ausäthern Essigsäure und wenig Oxalsäure.

Bestimmung der Essigsäure.

2,031 g (15,6 M. M.) Acetessigester wurden unter Kühlung mit 100,0 ccm 1n-Lauge und 7 ccm (70 M. M.) 30 % H_2O_2 versetzt. Nach einstündigem Stehen füllten wir auf 250 ccm auf und titrierten hiervon 10 ccm mit $^n/_{10}$ HCl. Es ergab sich ein Alkaliüberschuß von 20,72 ccm, in 250 ccm Lösung demnach 518 ccm, mithin waren 492 ccm $^n/_{10}$ Lauge verbraucht. Das entspricht 3 Äquivalenten Säure, zu deren Neutralisation theoretisch 470 ccm notwendig gewesen wären. 100 ccm der aufgefüllten Lösung wurden mit H_3PO_4 angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Wir fanden im Destillat 65 ccm $^n/_{10}$ Säure, auf die ganze Menge (250 ccm Lösung) umgerechnet 162,5 ccm, d. h. aus 1 Mol Acetessigester entsteht bei der Oxydation 1 Mol Essigsäure, das ist $^1/_3$ der Gesamtsäure (482 ccm).

Um festzustellen, ob auch Ameisensäure bei der Oxydation entstanden war, wurde das neutralisierte Destillat eingeengt, mit $HgCl_2$ und Natriumacetat versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt; es trat jedoch keine Reduktion ein.

Bestimmung der Oxalsäure.

3,0022 g (23,1 M. M.) Acetessigester wurden mit 100,0 ccm 1n-Natronlauge und 8 ccm (80 M. M.) 30 % H_2O_2 unter guter Kühlung versetzt. Nach einer Stunde füllten wir auf 500 ccm auf und titrierten hiervon 25 ccm mit $^n/_{10}$ Salzsäure. Alkaliüberschuß 15,6 ccm, demnach in 500 ccm Lösung 312 ccm. Daraus ergibt sich der Gesamtalkaliverbrauch von 698 ccm, d. h. es sind auch hier wieder 3 Äquivalente Säure bei der Oxydation entstanden.

450 ccm der obigen Lösung wurden eingeengt und auf 250 ccm aufgefüllt; von diesen nahmen wir je 125 ccm und fällten in ihnen die Oxalsäure als Calciumoxalat. In verdünnter H_2SO_4 gelöst, verbrauchte das Ca-oxalat

1) $16{,}2 \times 1{,}11 = 18{,}0$ ccm und
2) $16{,}2 \times 1{,}11 = 18{,}0$ ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$.

Demnach waren in 250 ccm Lösung 36 ccm $^n/_{10}$ $KMnO_4$, da diese 250 ccm jedoch nur $^9/_{10}$ der Gesamtlösung der Oxydationsprodukte entsprechen, ergibt sich die Gesamtmenge der entstandenen Oxalsäure zu 40 ccm $^n/_{10}$. Durch Oxydation von 23,1 M. M. Acetessigester sind also 40 ccm $^n/_{10}$ Oxalsäure entstanden, das ist berechnet auf 1 Mol Ester etwa 0,18 Mol.

Der Nachweis des Diketocarbonsäureesters (bezw. Diketosäure), der als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Acetessigesters auftritt, gelang uns in folgender Weise:

a) Durch Enolfärbung.

2,5 ccm Acetessigester wurden unter Kühlung mit 30 ccm 10% Natronlauge und 7 ccm 30% H_2O_2 versetzt. Die Lösung werde sofort neutralisiert und eine Probe davon mit Eisenchlorid versetzt: es trat eine braunschwarze Enolfärbung auf.

b) Durch Reduktionswirkung (vgl. Acetylaceton).

1 g Acetessigester wurde mit 15 ccm 10% NaOH und 3 ccm 30% H_2O_2 versetzt und dann sogleich neutralisiert. Fügte man zu dieser neutralen Lösung etwas Cu-acetat, so schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der als Cu_2O identifiziert werden konnte. Dieser trat auch auf, wenn man zu dem mit Essigsäure angesäuerten Oxydationsgemisch das Cupferacetat gab.

C. Aliphatische 1,2-Diketone.

1. Diacetyl.

Um zu verhindern, daß durch das Alkali allein schon eine Veränderung (Aldolbildung usw.) des Diketons eintrat, verfuhren wir in folgender Weise:

In einer eisgekühlten, gutschließenden Stöpselflasche mit 200 ccm ungefähr normalem Alkali (1788,0 ccm $^n/_{10}$) und 7 ccm (70 M. M.) 30% H_2O_2 wurde ein Glaskügelchen mit 2,0746 g

(24,13 M. M.) Diacetyl zerschlagen. Es trat infolge lebhafter Reaktion starke Erwärmung ein. Nachdem die Lösung noch einige Zeit gekühlt worden war, ließ man sie bei Zimmertemperatur über Nacht stehen. Dann wurde auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm dieser Lösung das überschüssige Alkali bestimmt, es betrug 69,3 ccm, demnach in 500 ccm Flüssigkeit 1386 ccm, so daß also 402 ccm Alkali verbraucht worden waren. Wären aus 1 Mol Diacetyl 2 Mol Säure entstanden, so hätte man 482 ccm Lauge benötigt; die gefundene Ausbeute an Säure beträgt nur 85% der theoretisch möglichen.

Von der aufgefüllten Lösung wurden 425 ccm mit H_3PO_4 versetzt und der Wasserdampfdesillation unterworfen, nachdem zuvor die evtl. vorhandenen neutralen Bestandteile durch Wasserdampfdestillation der alkalischen Lösung vertrieben worden waren; gefunden im Destillat 351 ccm $^n/_{10}$ Säure oder auf die ganzen 500 ccm Lösung umgerechnet 413 ccm, d. h. die gesamte bei der Titration festgestellte Säure war flüchtig.

Bestimmung der Ameisensäure.

Das neutralisierte Destillat wurde eingeengt und auf 100 ccm aufgefüllt, hiervon dienten je 40 ccm zur Ameisensäurebestimmung. (Über das Verfahren vgl. Phenylbenzyldiketon)

gefunden 1) 0,0362 g 2) 0,0358 g Hg_2Cl_2,

das entspricht 0,75 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure, = 1,9 ccm im ganzen Wasserdampfdestillat; auf das ganze Oxydationsprodukt aus 24,13 M. M. Diacetyl umgerechnet, beträgt die Ameisensäuremenge 2,24 ccm $^n/_{10}$; auf 1 Mol Diketon wurden also 0,009 Mol Ameisensäure erhalten.

2. Methyl-isoamyldiketon.

Das Diketon wurde hergestellt nach Pechmann[1]) und gereinigt nach den Angaben von Harz[2]).

Bestimmung der Gesamtmenge der entstandenen Säuren.

In einem eisgekühlten, gut schließenden Kolben mit 100 ccm ca. normaler Lauge (918 ccm $^n/_{10}$) und 2,5 ccm (25 M. M.) 30 %

[1]) B. 22. 213.

[2]) Diss. Halle 1924.

H_2O_2 wurde ein Kügelchen mit 1,1338 g (7,87 M. M.) Diketon zerschlagen. Nach mehrstündigem Stehen bestimmten wir das überschüssige Alkali, indem wir auf 500 ccm auffüllten und davon 25 ccm titrierten. Wir verbrauchten dabei 38,3 ccm $^n/_{10}$ HCl. Demnach auf 500 ccm Flüssigkeit 766 ccm, sodaß bei der Oxydation von 7,87 M. Mol Diketon 152 ccm Alkali gebunden waren, d. h. aus 1 Mol Diketon entstehen 2 Mol Säure.

Aus den übriggebliebenen 475 ccm der alkalischen Flüssigkeit wurden — genau wie beim Diacetyl — die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf übergetrieben. Es gingen 142 ccm $^n/_{10}$ Säure über, oder auf die 500 ccm Ausgangslösung umgerechnet, 150 ccm, d. h. alle entstandenen Säuren sind flüchtig.

Nachweis der Capronsäure.

Die Natriumsalze der überdestillierten Säuren dampften wir auf ein geringes Volumen ein und fällten mit Cu-acetat; das Capronat fiel, wie in der Literatur[1]) angegeben, als grünes Oel, das sich auf dem Boden des Gefäßes festsetzte, jedoch nach etwa einer Stunde kristallisierte. Zur Reinigung wurden die Kristalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Weingeist gelöst. Wir filtrierten die alkoholische Lösung, ließen den Alkohol freiwillig verdunsten und bestimmten nach längerem Trocknen der Substanz im Exsiccator den Cu-Gehalt des Kupfercapronates:

0,2071 g $C_{12}H_{22}O_4Cu$ ergaben 0,0567 g CuO
Cu gef. 21,8 % berechnet 21,5 %.

Bestimmung der Ameisensäure.

1,0922 g (7,5 M. M.) Diketon ergaben bei der Oxydation wie oben 144 ccm Säure, die mit Wasserdampf übergetrieben und neutralisiert wurden. Die Lösung der Natriumsalze füllten wir, nachdem sie eingeengt worden waren, auf 250 ccm auf und nahmen hiervon je 100 ccm zur Ameisensäurebestimmung:

gefunden 1) 0,0324 g 2) 0,0332 g Hg_2Cl_2,

auf 250 ccm berechnen sich also 1,7 ccm $^n/_{10}$ Ameisensäure, d. h. auf 1 Mol Diketon 0,024 Mol.

---

[1]) J. pr. Ch. II. 3. 232.

D. Diosphenole bezw. Cyelohexenone.

Die Darstellung des 3,5-Dimethyldiosphenoles erfolgte im wesentlichen nach den Angaben von Krüger[1]). Jedoch wurde die Isolierung mit Hilfe der Wasserdampfdestillation in folgender Weise vorgenommen.

10 g Dimethylcyelohexenonoxyd wurden mit 15 ccm Weingeist und 25 ccm 2n Natronlauge versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von ca. 20 ccm Wasser nach 10 Minuten schied sich wieder etwas Oel aus, das mit nicht zuviel Aether aufgenommen wurde. Die ausgeätherte Lösung wurde angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. In kurzer Zeit ging das Diosphenol über und schied sich teilweise in schönen weißen Kristallen in dem Destillat aus. Es wurde mit Aether dem Wasser entzogen und hinterblieb nach Trocknen und Abdestillieren des Aethers als ein gelbes Oel, das sofort zu schönen gelblich-weißen Krystallspießen erstarrte. Um diese vollkommen weiß zu erhalten, wurden sie aus sehr verdünntem Alkohol (Methyl) umkristallisiert.

1. Oxydation des 3,5-Dimethyldiosphenols:

β-Methyl-γ-acetylbuttersäure.

7 g (50 M. M.) Dimethyldiosphenol wurden in 40 ccm 10 % Natronlauge gelöst und — da sonst starke Erwärmung eintrat — unter guter Kühlung nach und nach mit 12 ccm (120 M. M.) 30 % H_2O_2 versetzt. Nach etwa einer Stunde engten wir die Flüssigkeit auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und säuerten mit Schwefelsäure 1:2 an. Es schied sich ein stechend riechendes Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers blieben 6 g eines braungefärbten Öles zurück, das durch zweimalige Vakuum-Destillation gereinigt wurde. Dabei konnte ein nach Eisessig riechender Vorlauf festgestellt werden, der bei 14 mm Druck zwischen 30 und 40° überging, während die Hauptmenge des Öles bei 154—155° destillierte.

Für die genauere Untersuchung wurden größere Mengen des Öles dargestellt auf dem bequemeren Wege der direkten Oxydation des 3,5-Dimethylcyelohexenons:

[1]) Diss. Halle 1925.

25 g Keton wurden in einem 1 l-Rundkolben in 80 ccm Weingeist gelöst und mit 100 ccm 10 % Natronlauge versetzt. Unter guter Kühlung gab man 40 ccm 30 % H_2O_2 in 3 Teilen hinzu; es trat starke Erwärmung ein und durch gutes Kühlen und Umschütteln mußte eine zu heftige Reaktion vermieden werden, da sonst die Flüssigkeit leicht überschäumte. Nach 15 Minuten fügte man weitere 10 ccm H_2O_2 hinzu und erwärmte dann auf einem Wasserbad von 50° etwa 1 Stunde. Nun wurde etwas eingeengt und danach die Flüssigkeit zur Oxydation noch vorhandenen Diosphenoles abermals mit H_2O_2 versetzt, bis die Rotfärbung der Lösung verschwunden war. Dann filtrierte man etwas Öl, das auf der Lösung schwamm, ab, dampfte weiter bis fast zur Trockene ein, säuerte an und nahm die als schmutzig-grünes Öl abgeschiedene Säure mit Äther auf. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Rohprodukt (20 g) im Vakuum destillliert, zum Auffangen des Vorlaufes kühlten wir dabei die Vorlage durch Kältemischung. Auch diesmal ging bei 14 mm und 35° ein nach Eisessig riechender Vorlauf über, aus dem sich wenige Krystalle abschieden. Diese wurden abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und getrocknet; sie zeigten starken Anisgeruch und schmolzen unterhalb 30°. Weitere Untersuchungen konnten mit ihnen nicht vorgenommen werden, da zu wenig Substanz vorhanden war.

Der flüssige Teil des Vorlaufs wurde verestert und zeigte dann den Geruch von Essigester.

Die Hauptfraktion ging bei 14 mm zwischen 154—156° über, nach nochmaliger Destillation dieses Anteils erhielten wir bei 154° und 14 mm Druck 15 g eines sehr hygroskopischen Öles von braun-gelber Farbe und einem Geruch, der an Kräuterkäse erinnert; gegen Lackmus zeigte es sich stark sauer. In Wasser löste es sich sehr leicht, hinterließ aber dabei Spuren einer nicht löslichen Verunreinigung, von der es auch durch eine weitere Vakuumdestillation nicht befreit werden konnte. Die Reinigung erfolgte deshalb über das

Ag-Salz.

3 g Säure wurden in 5 ccm Wasser gelöst und die trübe Lösung so oft durch das gleiche Filter filtriert, bis sie vollkommen klar geworden war. Versetzte man dann mit conz. Ammoniak

bis zur nur noch schwach sauren Reaktion und fügte eine Lösung von 3,3 g Silbernitrat in 10 ccm Wasser hinzu, so fiel das Silbersalz in schönen Krystallen. Beim Arbeiten mit zu konzentrierten Lösungen wird der Niederschlag leicht flockig und käsig. Das Silbersalz wurde auf einer Glasnutsche schnell abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Exsiccator, der im Dunkeln aufbewahrt wurde, getrocknet. Mit der Zeit nimmt es eine rötliche Färbung an, die jedoch seine Zusammensetzung nicht oder kaum beeinflußt. (So gaben eine Analyse vom 1. und 3. Tag des Aufbewahrens genau die gleichen Werte).

0,1996 g Ag-Salz ergaben 0,848 g Ag

Äquivalentgewicht:

gefunden: 146, berechnet für die Säure $C_7H_{12}O_3$: 144.

0,4277 g Substanz ergaben:

0,5108 g CO_2; 0,1640 g H_2O; 0,1833 g Ag.

gefunden:	berechnet für $C_7H_{11}O_3Ag$:
C = 32,6%	C = 33,6%
H = 4,3%	H = 4,4%
Ag = 42,9%	Ag = 42,8%

Äquivalentgewichtsbestimmung und Elementaranalyse[1]) stimmen also auf das Ag-Salz der β-Methyl-γ-Acetylbuttersäure. Diese Säure ist, wie im theoretischen Teil erwähnt, auf andere Weise schon dargestellt worden. Auch Knoevenagel[2]) hat versucht, das Ag-Salz darzustellen; er beschreibt es als eine unter Silberabscheidung sich sofort zersetzende Substanz. Diese Angabe trifft, wie wir festgestellt haben, nur zu, wenn man in der Wärme arbeitet. Als wir versuchten das Salz umzukristallisieren, schied es sofort schwarzes Silber ab.

Zur weiteren Identifizierung der Säure stellten wir noch den Methylester und das Semicarbazon dar.

---

[1]) Die Differenz der C-Werte kommt daher, daß das Silbersalz durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden konnte.

[2]) B. 32. 2282.

Der Methylester

wurde gewonnen durch Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung der Säure. Er siedet unter 18 mm Druck bei 112° und ist eine leicht bewegliche, wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit.

0,4837 g Substanz ergaben 1,0700 g CO_2 und 0,3857 g H_2O.

gefunden	berechnet für $C_8H_{14}O_3$
C = 60,35%	C = 60,75%
H = 8,75%	H = 8,85%

Semicarbazon.

Versetzt man eine wässerige Lösung der β-Methyl-γ-Acetylbuttersäure mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Semicarbazid, so fällt nach kurzer Zeit das weiße Semicarbazon vom Schmelzpunkt 173—174°. Es ist schon von Vorländer und v. Schilling[1]) dargestellt, doch fehlt die Angabe des Schmelzpunktes.

0,1203 g Substanz ergaben 21,6 ccm N bei 21° und 755 mm.

gefunden	berechnet für $C_8H_{15}O_3N_3$
N = 20,7%	N = 20,9%

2. Oxydation des 3,5-Diphenylcyclohexenons zur β-Phenol-γ-benzoylbuttersäure.

Die Ausgangssubstanz wurde dargestellt nach den Angaben Knoevenagels[2]). Wir fanden jedoch nach dreimaligem Umkristallisieren statt 70—72° einen Schmelzpunkt von 83°, den auch Kohler[3]) angibt.

Eine Lösung von 10 g Keton in 200 ccm Alkohol wurde mit 15 ccm 10% NaOH und 6 ccm 30% H_2O_2 versetzt, es trat keine merkbare Reaktion ein. Die Flüssigkeit blieb über Nacht stehen und wurde dann mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich ein flockiges, halbfestes Produkt ab, das man mit Äther aufnahm. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, das

---

[1]) A. 308. 188.
[2]) A. 281. 59.
[3]) C. 07. I. 1541.

nach längerem Stehen zu einer wachsartigen Masse erstarrte, jedoch nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Mit KJ.-Lösung in Eisessig zeigte es kaum Jodabscheidung, im Vakuum ging es bei 240° über und erwies sich dann als unverändertes Ausgangsprodukt.

Die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit wurde etwas eingeengt und danach angesäuert. Es fiel ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wurde und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 155—156° zeigte. Ausbeute 3,5 g.

0,2460 g Substanz ergaben
0,6865 g CO_2 und 0,1389 g H_2O.

gefunden	berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$
C = 76,1 %	C = 76,1 %
H = 6,0 %	H = 6,0 %

0,1072 g Substanz in 20 ccm neutralen Weingeist gelöst, verbrauchten 3,9 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge. Äquivalentgewicht:

gefunden: 274 berechnet für: $C_{17}H_{16}O_3$: 268.

Elementaranalyse und Äquivalentgewichtsbestimmung stimmen auf β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure, die schon von Vorländer und Knötzsch[1]) auf andere Weise dargestellt und für die obiger Schmelzpunkt angegeben ist.

Oxydation des 3,5-Diphenylcyclohexenons mit Permanganat zur β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure.

7 g Keton wurden in 70 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1,5 g $KMnO_4$ in 120 ccm Aceton im Zeitraum von etwa einer halben Stunde versetzt. Nach beendeter Oxydation erwärmten wir kurze Zeit auf dem Wasserbade und filtrierten dann den abgeschiedenen Braunstein ab. Eine neutralisierte Probe gab mit Eisenchlorid keine Enolfärbung, eine andere Probe wurde angesäuert, es fiel eine schön kristallisierte

[1]) A. 294. 332.

[2]) Bei der Oxydation des 3,5-Dimethyldiosphenols mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung ließ sich hingegen das Diosphenol leicht fasssen.

Säure aus; die Oxydation war also, genau wie beim vorhergehenden Versuch, über das 3,5-Diphenyldiosphenol hinausgegangen[1]). Nach Abdestilieren des Acetons wurde mit Salzsäure angesäuert und der Niederschlag abgesaugt. Aus etwas verdünntem Alkohol umkristallisiert, zeigte er den Schmelzpunkt 155—156° und erwies sich identisch mit der β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure. Ausbeute 3 g.

II. Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf α-β ungesättigte Ketone.

Benzalacetessigester.

2,3176 g (10,63 M. M.) Ester wurden in Weingeist gelöst und unter Kühlung mit 100,0 ccm einer 0,8 normalen Lauge (800,0 ccm $^n/_{10}$) und 5 ccm (50 M. M.) 30% H_2O_2 versetzt. Nachdem das Ganze über Nacht gestanden hatte, füllten wir auf 250 ccm auf und titrierten von dieser Lösung 10 ccm mit $^n/_{10}$ HCl. Der Alkaliüberschuß betrug 15,0 ccm, demnach insgesamt in 250 ccm Lösung 375 ccm $^n/_{10}$. Es waren also an Alkali 425 ccm verbraucht, d. h. aus 1 Mol Benzalacetessibester waren 4 Äquivalente Säure entstanden. Neben den bei der Oxydation des Acetessigesters gebildeten Säuren fanden wir noch Benzoesäure.

Dibenzalcyclopentanon.

Das zur Darstellung dieser Verbindung benötigte Cyclopentanon wurde durch Destillation der Adipinsäure mit Essigsäureanhydrid nach den Angaben von Blanc[2]) erhalten.

Dibenzalcyclopentanon ist in Alkohol schwer löslich, leicht hingegen in Benzol. Um es in Lösung zu bringen und auch wässerige Reagenzien zusetzen zu können, wurde in alkoholisch-benzolischer Lösung gearbeitet.

---

[1]) Bei der Oxydation des 3.5-Dimethyldiosphenols mit $KMnO_4$ in wässeriger Lösung ließ sich hingegen das Diosphenol leicht fassen.

)[2] Blt.3 [4.[779.

Nachweis von Benzoesäure.

32 g (125 M. M.) des doppelt ungesättigten Ketons wurden in der Hitze in 200 ccm Benzol gelöst und zu der Lösung 450 ccm Methylalkohol gegeben. Beim Erkalten schied sich ein Teil der Substanz in feinen Nadeln wieder aus. Nachdem die Flüssigkeit mit 30 ccm 40 % Natronlauge versetzt worden war, fügten wir 20 ccm 30 % H_2O_2 hinzu. Nach mehrfachem Umschütteln trat Reaktion ein, durch Kühlung wurde die Temperatur auf 35° gehalten. Ließ die Reaktion nach, so wurde sie durch weitere Zugabe von H_2O_2 wieder in Gang gebracht; das ging so fort, bis alles Dibenzalcyclopentanon oxydiert worden war, wozu etwa 120 ccm H_2O_2 benötigt wurden. Die Dauer der Oxydation betrug etwa $1^1/_2$ Stunden. Wenn auch durch die vermehrte Zugabe von H_2O_2 immer mehr Benzol sich aus der Lösung ausschied, und auf diese Weise zwei Schichten entstanden, so wurde doch, wenn man häufig umschüttelte, die Substanz vollkommen oxydiert. Nach beendeter Reaktion destillierten wir das Benzol-Methylalkoholgemisch ab, befreiten durch Wasserdampfdestillation die Flüssigkeit vom Benzaldehyd, dampften die Lösung der Alkalisalze fast zur Trockene ein und säuerten mit HCl (1:1) an; dabei schied sich die bei der Oxydation entstandene Benzoesäure ab. Nachdem die Flüssigkeit neutralisiert worden war, dampften wir wieder auf ein kleines Volumen ein, säuerten abermals an, filtrierten die Benzoesäure wieder ab und wiederholten die Operation noch ein drittes Mal; so konnten wir im ganzen 22,5 g Benzoesäure gewinnen.

Dann wurde das Filtrat neutralisiert, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene eingedampft, mit HCl (1:1) angesäuert und mehrfach mit Methylalkohol ausgezogen. Die methylalkoholische Lösung wurde neutralisiert und nach Abdestillieren des Alkohols zur Trockene eingedampft, der Rückstand angesäuert und mehrmals mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das bei mehrstündigem Stehen zu einem halbfesten Kuchen erstarrte. Nach mehrmaligem Ausziehen desselben mit wenig Äther hinterblieb ein weißer Rückstand, der nach Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure (183°) zeigte. Eine Mischprobe mit dieser Säure ergab den gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute 3,5 g.

Nachweis der Ameisensäure.

2,6 g Dibenzalcyclopentanon wurden in 25 ccm Benzol gelöst und mit 75 ccm Weingeist versetzt. Nach Zugabe von 3 ccm 40% Natronlauge wurde H_2O_2 hinzugefügt und in der gleichen Weise wie oben beschrieben oxydiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Entfernung des Benzaldehyds durch Einleiten von Wasserdampf fügten wir zu der genau neutralen Lösung $HgCl_2$ und Natriumacetat. Nach längerem Erwärmen schied sich der weiße Niederschlag von Hg_2Cl_2 ab, der mit NH_3 Schwarzfärbung ergab.

Dibenzalcyclohexanon.

30 g Substanz wurden in 500 ccm Weingeist gelöst und in der gleichen Weise wie beim Dibenzalcyclopentanon beschrieben oxydiert. Nachdem das Oxydationsprodukt vom Benzaldehyd und von der Benzoesäure befreit worden war, wurde es nochmals mit Methylalkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung neutralisiert, zur Trockene eingedampft, mit HCl (1:1) angesäuert und ausgeäthert. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine ölige „Schmiere", aus der außer wenig Benzoesäure nichts weiter isoliert werden konnte. Um festzustellen, ob in der erst einmal mit Äther ausgezogenen sauren Flüssigkeit noch eine in Wasser sehr leicht lösliche Säure vorhanden war, wurde ihr mit viel getrocknetem Na_2SO_4 soviel Wasser als möglich entzogen und das ganze mit Äther überschichtet über Nacht stehen lassen. Dann befreiten wir durch Absaugen das Salz von der überstehenden Flüssigkeit, trennten den Äther vom Wasser im Scheidetrichter. Nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine stechend riechende, leicht bewegliche Säure, deren Natriumsalz aus $HgCl_2$ Kalomel abschied und somit als Ameisensäure identifiziert werden konnte.

Benzal-α-Tetralon.

Die Darstellung des α-Tetralons erfolgte durch Oxydation von Tetralin mit CrO_3[1]).

Das ungesättigte Keton wurde weder durch alkalisches Wasserstoffsuperoxyd noch durch Benzoylwasserstoffsuperoxyd in merkbarem Ausmaße oxydiert.

[1]) C. 1922 I. 1141.

Lebenslauf.

Am 25. Mai 1893 wurde ich, Otto Breyer, als Sohn des Landwirts Fritz Breyer in Benstorf geboren. Ich bin evangelisch und preußischer Staatsangehöriger. Vom 6.—14. Lebensjahr besuchte ich die Volksschule meines Heimatsortes, danach die Präparandenanstalt und das Lehrerseminar in Einbeck, das ich 1920 mit bestandenem Examen verließ. Dann trat ich als Einjährig-Freiwilliger in das Heer ein, dem ich (von Anfang 1915 an als Leutnant d. Res.) bis zum Frühjahr 1919 angehörte. Nach dem Kriege war ich ein Jahr in der Landwirtschaft tätig. Zum ersten Mal immatrikuliert wurde ich im Januar 1920 in Jena, das ich im Sommer 1920 verließ, um mein Studium in Halle fortzusetzen. Hier erwarb ich im Frühjahr 1921 das Reifezeugnis einer Oberrealschule, bestand dort 1922 mein anorganisches und 1923 mein organisches Verbandsexamen. Danach ging ich in das agriculiur-chemische Institut Göttingen, das ich Anfang 1920 wieder verließ, um in Halle meine Doktorarbeit zu beginnen, die ich im Sommersemester 1926 beendete.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren: Erdmann †, Kaufmann, Knorr, Mie, K. Schmidt, Tubandt, Vorländer, Weigelt, Weitz, von Wolff, Ziehen. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.